



**Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade UnB Gama - FGA  
Curso de Engenharia de Energia**

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE  
BISSULFETO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoS}_2$ ) E SUA  
APLICAÇÃO COMO ADITIVO DE EXTREMA  
PRESSÃO PARA LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS**

**Autor: Clara Monteiro Marinho  
Orientadora: Maria Del Pilar Hidalgo Falla**

**Brasília, DF  
2020**



**CLARA MONTEIRO MARINHO**

**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE BISSULFETO DE MOLIBDÊNIO  
( $\text{MoS}_2$ ) E SUA APLICAÇÃO COMO ADITIVO DE EXTREMA PRESSÃO  
PARA LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Dr. Professora Maria Del Pilar Hidalgo Falla.

**Brasília, DF  
2020**

## **CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

Monteiro Marinho, Clara.

Obtenção de nanoestruturas de bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e sua aplicação como aditivo de extrema pressão para lubrificantes industriais. Clara Monteiro Marinho. Brasília: UnB, 2020. 61 p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília  
Faculdade do Gama, Brasília, 2019. Orientação: Maria Del Pilar  
Hidalgo Falla

1. Aditivo. 2. Bissulfeto de molibdênio. 3. Lubrificantes. I. Falla, Maria Del Pilar. II. Obtenção de nanoestruturas de bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e sua aplicação como aditivo de extrema pressão para lubrificantes industriais.

CDU Classificação



**OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE BISSULFETO DE MOLIBDÊNIO  
(MOS<sub>2</sub>) E SUA APLICAÇÃO COMO ADITIVO DE EXTREMA PRESSÃO  
PARA LUBRIFICANTES INDUSTRIAIS**

**Clara Monteiro Marinho**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 18/02/2020 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada.

---

**Professora Doutora: Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA**  
Orientadora

---

**Professor Doutor: Rhander Viana UnB/FGA**  
Membro Convidado

---

**Professor Mestre: Danilo dos Santos Oliveira, UnB/FGA**  
Membro Convidado

Brasília, DF  
2020

Esse trabalho é dedicado à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me acompanhar e dar força durante toda a jornada até aqui.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicionais. Aos meus irmãos, pela cumplicidade e companheirismo em todos os momentos. Ao meu namorado pela força e apoio de sempre, em especial, durante esse trabalho.

Agradeço a professora orientadora Dra. Maria Del Pilar Hidalgo, pela dedicação e ensinamentos durante o período de produção do trabalho.

Agradeço aos meus colegas de curso Diego Cardoso e João Delavechia, pelo apoio e auxílio nas montagens de equipamentos e realização dos experimentos.

Agradeço a empresa AVIA - LUBRISINT – Lubrisint Lubrificantes Sintéticos Especiais Ltda, pelo fornecimento de materiais e suporte para realização do trabalho, em especial a Janúzia D. Matos Bitencourt, que me acompanhou mais de perto.

Agradeço a todos os colegas de sala e professores do curso de Engenharia de Energia da UnB Gama, que me propiciaram bons aprendizados durante cada etapa do curso.

"Pés, para que os quero, se tenho asas para voar?"

(Frida Kahlo)

## RESUMO

Atualmente o cenário da indústria de óleos lubrificantes vem ganhando destaque, já que as propriedades desses materiais são responsáveis pelo desempenho da sua função quando utilizados, seja no parque automotivo ou nas fábricas. Neste contexto, o presente trabalho traz um processo de síntese de nanopartículas de bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), que é um dicalcogênio de metais de transição e possui características de lubrificante sólido, sendo uma opção interessante para ser usado como aditivo em óleos industriais para melhorar a lubricidade, acredita-se que em sua forma nanométrica, e de grande área superficial, pode agregar ainda mais desempenho nessa função. Além do processo de síntese foi realizada a sua caracterização, utilizando técnicas como espectroscopia diferencial de infravermelho (DRIFT-FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio x (DRX), espectroscopia raman, área superficial e four ball. O  $\text{MoS}_2$  sintetizado foi utilizado como aditivo em óleos industriais, e foi possível perceber que o  $\text{MoS}_2$  após a síntese manteve suas principais características químicas, e os óleos aditivados também mantiveram suas características físico-químicas de maneira geral. Além disso, foi notado que não se alcançou a forma nanométrica do  $\text{MoS}_2$  e pelo teste de four ball, observou-se uma melhora do desempenho dos óleos aditivados em relação aos não aditivados.

**Palavras-chave:** Aditivo, Bissulfeto de molibdênio, Lubrificantes.



## ABSTRACT

Currently, the scenario of the lubricating oil industry has been gaining prominence, since the properties of these materials are responsible for the performance of their function when used, whether in the automotive park or in the factories. In this context, the present work brings a process of synthesis of nanoparticles of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), which is a dicalcogen of transition metals and has characteristics of solid lubricant, being an interesting option to be used as an additive in industrial oils to improve lubricity, it is believed that in its nanometric form, and with a large surface area, it can add even more performance in this function. In addition to the synthesis process, its characterization was performed, using techniques such as differential infrared spectroscopy (DRIFT-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), raman spectroscopy, surface area and four ball. The synthesized  $\text{MoS}_2$  was used as an additive in industrial oils, and it was possible to notice that the  $\text{MoS}_2$  after the synthesis maintained its main chemical characteristics, and the additive oils also maintained their physicochemical characteristics in general. In addition, it was noted that the nanometric form of  $\text{MoS}_2$  was not achieved and through the four ball test, an improvement in the performance of the additives oils was observed in relation to the non-additives.

**Keywords:** Additive, Molybdenum disulphide, Lubricants.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1** – Estrutura Óleo naftênicos.

**Figura 2** – Estrutura Óleo parafínicos.

**Figura 3** – Representação de uma estrutura  $\text{MX}_2$  em camadas.

**Figura 4** – Representação dos polítipos, 2H, 3R e 1T.

**Figura 5** – Fluxograma do processo de obtenção do  $\text{MoS}_2$  metálico.

**Figura 6** – Fluxograma dos processos gerais realizados.

**Figura 7** – Equipamento espectroscopia no infravermelho.

**Figura 8** – Equipamento de raio X.

**Figura 9** – MEV.

**Figura 10** – Raman.

**Figura 11** – Teste de carga four ball.

**Figura 12** - Fluxograma do procedimento experimental.

**Figura 13** - Filtração após a lavagem com hexano.

**Figura 14** – Centrífuga.

**Figura 15** – Dissolução da calcinação 1 em água.

**Figura 16** – Exposição da solução ao  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Figura 17** – Dispersões.

**Figura 18** - Espectroscopia infravermelho do  $\text{MoS}_2$  comercial

**Figura 19** – Espectroscopia infravermelho do  $\text{MoS}_2$  sintetizado.

**Figura 20** – Dispersões de  $\text{MoS}_2$ , em óleos PROECO ISO GV.

**Figura 21** – Espectro Raman  $\text{MoS}_2$  comercial.

**Figura 22** – Espectro Raman  $\text{MoS}_2$  sintetizado.

**Figura 23** - MEV  $\text{MoS}_2$  comercial.

**Figura 24** – MEV  $\text{MoS}_2$  sintetizado.

**Figura 25–** Raios-X  $\text{MoS}_2$  sintetizado.

**Figura 26–** Raios-X calcinação 1.

**Figura 27–** Raios-X calcinação 2.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Propriedades de determinados dicalcogênios de metais de transição.

**Tabela 2** – Propriedades físicas de 2H-MoS<sub>2</sub>.

**Tabela 3** – Materiais e reagentes das sínteses.

**Tabela 4** – Dados das calcinações

**Tabela 5** – Composição das dispersões

**Tabela 6** - Bandas no infravermelho.

**Tabela 7** –. Resultados de viscosidade.

**Tabela 8** – Resultado da área superficial.

**Tabela 9** – Resultados dos ensaios de four ball.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. ASPECTOS GERAIS .....	16
1.2. OBJETIVOS .....	16
1.2.1. Objetivo Geral.....	16
1.2.2. Objetivos Específicos .....	16
2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO .....	17
2.1. LUBRIFICAÇÃO.....	17
2.1.1. Óleos Básicos Minerais .....	18
2.2. ADITIVOS .....	19
2.3. LUBRIFICAÇÃO FLUIDA .....	19
2.4. NANOMATERIAIS.....	20
2.5. NANOLUBRIFICANTES.....	21
2.6. BISSULFETO DE MOLIBÊNIO ( $\text{MoS}_2$ ) .....	22
2.7. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{MoS}_2$ .....	28
3. MATERIAIS E METÓDOS .....	30
3.1. MATERIAIS.....	30
3.2. ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL DE INFRAVERMELHO (DRIFT-FTIR) 31	
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	32
3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	33
3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	34
3.6. ÁREA SUPERFICIAL .....	35
3.7. FOUR BALL .....	35
3.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
3.8.1. Síntese do $\text{MoS}_2$ .....	37
3.8.2. Purificação e reação com $\text{H}_2\text{S}$ .....	39
3.8.3. Preparo das dispersões .....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1. ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL DE INFRAVERMELHO (DRIFT-FTIR).....	43

4.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES ADITIVADOS .....	45
4.3. ANÁLISE DE ESTABILIDADE E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS NANO FLUÍDOS .....	48
4.5. RAMAN .....	49
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	50
4.7. RAIO X .....	52
4.8. FOUR BALL .....	54
5. CONCLUSÃO .....	56

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente vem ocorrendo um grande crescimento do interesse em estudos na área da nanotecnologia, em especial dos nanomateriais, que vêm progredindo bastante nos últimos tempos, de modo que cada vez mais se busca aplicações para esse tipo de materiais (TEIXEIRA, 2012). Com esse crescente conhecimento na área é possível a realização de diversos métodos para a síntese de nanoestruturas (FRAGA, 2017).

A indústria de lubrificantes nacional passou por um período de modificações nos últimos anos, influenciada pelas indústrias de países mais desenvolvidos. Ocorreu e está ocorrendo uma mudança de pensamento relacionado à importância dos óleos e graxas que são usados nas fábricas brasileiras, passando a ser produtos de importância estratégica (BERNARDI, 2011).

Dessa forma, ocasionando o maior investimento de fabricantes de lubrificantes que desejam dispor de produtos de maior valor agregado e que atendam às necessidades de máquinas modernas. Fatores que contribuem muito no quesito de inovação de produtos são as propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados em sua produção. Logo, se percebe a relevância de pesquisas na área de materiais, a fim de produzir novos materiais para diferentes aplicações e também para o aprimoramento de materiais já existentes (BERNARDI, 2011).

Na área dos óleos lubrificantes, a busca tem sido voltada para a questão dos aditivos, estudando-se e desenvolvendo-se novos aditivos, principalmente no ambiente da nanotecnologia. Um aditivo muito evidenciado atualmente nesse âmbito é o grafeno, outro aditivo que vem gerando interesse é o bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) por conta das suas propriedades. Este trabalho abordará a respeito do processo de obtenção das nanopartículas de bissulfeto de molibdênio e a sua utilização como aditivo em óleos lubrificantes industriais.

Existem diferentes métodos para a obtenção das nanopartículas de bissulfeto de molibdênio como a decomposição térmica, sulfetização do molibdênio metálico ou trióxido de molibdênio, decomposição eletroquímica, deposição química por vapor, solvotérmicos, hidrotérmicos, dentre outros. No trabalho em questão foi utilizado o método de esfoliação química para produzir

as nanopartículas de bissulfeto de molibdênio, realizando uma síntese com butillítio.

### 1.1. ASPECTOS GERAIS

O presente trabalho é uma monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia. O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Nanotecnologia (LAB. N-TEC) da Universidade de Brasília, campus Gama.

O trabalho foi organizado em cinco capítulos, sendo este o primeiro, destinado à introdução; o segundo capítulo, apresenta o referencial teórico utilizado como embasamento para o trabalho, tratando a respeito de lubrificantes, aditivos, estrutura do bissulfeto de molibdênio, métodos de obtenção das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>, dentre outros conteúdos.

No terceiro capítulo, é descrita a metodologia utilizada nas diversas etapas da realização do trabalho. É o capítulo utilizado para expor as etapas de preparo das nanopartículas de bissulfeto de molibdênio, as técnicas para as análises que foram realizadas.

O quarto capítulo, foi utilizado para apresentar os resultados obtidos e realizar as discussões relevantes. E no quinto e último capítulo, as conclusões são apresentadas.

### 1.2. OBJETIVOS

#### 1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver nanopartículas de bissulfeto de molibdênio para utilização como aditivo de lubrificantes industriais.

#### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o bissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) seguindo por esfoliação química.
- Caracterizar morfologicamente as estruturas de bissulfeto de molibdênio pelos métodos FTIR, RX, MEV, Raman.
- Estudo das dispersões das partículas de bissulfeto sintetizadas nas bases lubrificantes.
- Avaliar o grau da estabilidade das partículas sintetizadas nos óleos lubrificantes.



## 2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

Como o objetivo deste trabalho é a produção e a caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> e sua dispersão em óleos lubrificantes, neste capítulo apresentar-se-ão alguns conceitos sobre lubrificação, uma breve revisão sobre aditivos e materiais nanométricos . Em seguida apresentar-se-ão as principais propriedades físicas e químicas do bissulfeto de molibdênio mineral. Logo após, em outro tópico apresentar-se-ão os principais métodos de preparação de nanopartículas que são encontrados na literatura, com destaque para o método de esfoliação química, que é o método que será utilizado neste trabalho.

### 2.1. LUBRIFICAÇÃO

Os lubrificantes são materiais que são dispostos entre superfícies, formando uma película que é capaz de proteger a superfície, evitando ou reduzindo o contato entre elas, dessa forma reduzindo o atrito, o desgaste, além de auxiliar no controle da temperatura, no auxílio na vedação dos componentes, assim propiciando a limpeza das peças e a proteção contra a corrosão decorrente de processos de oxidação (MATOS, 2011).

Há uma enorme gama de aplicações para os lubrificantes, podendo ser utilizado em motores de combustão interna, engrenagens, compressores, turbinas, mancais, entre outros. Sua produção ocorre, geralmente, pela mistura de óleos básicos e aditivos, onde os óleos básicos são os componentes em maior volume, cerca de 93%, e em alguns casos especiais é necessário o uso de processos químicos (MATOS, 2011).

Existem diferentes classificações dos óleos básicos lubrificantes que se dão em relação à origem dos mesmos, sendo assim tem-se: os óleos sintéticos, oriundos da petroquímica ou oleoquímica, utilizando substâncias orgânicas e inorgânicas, como glicerinas, resinas, ésteres, entre outras; os óleos minerais, obtidos a partir do refino do petróleo, sendo classificados como naftênicos ou parafínicos de acordo com sua estrutura molecular; ou ainda óleos naturais, oriundos do tratamento de óleos vegetais e gorduras animais (TIMBÓ, 2017).



- Misto

O óleo mineral misto é aquele que é constituído pela mistura dos lubrificantes parafínicos e naftênicos, dessa forma, ele acaba possuindo características de ambos (TIMBÓ, 2017).

## 2.2. ADITIVOS

Os aditivos modificadores de atrito reduzem o atrito entre duas superfícies metálicas em movimento relativo. Com característica polar, esses aditivos são adsorvidos nas superfícies metálicas. O aditivo redutor de atrito mais utilizado é o ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC). A base de molibdênio e enxofre, ele intervém no regime de lubrificação limite. Suas propriedades tribológicas se devem à sua capacidade de formar camadas de  $\text{MoS}_2$  no contato. Sua ação se dá após sua adsorção nas superfícies, por decomposição térmica e triboquímica (GROSSIORD, 1999).

Os aditivos antidesgaste agem contra o desgaste adesivo e engripamento. Eles também intervêm no regime de lubrificação limite, e agem sobre a superfície formando um filme protetor (tribofilme). O aditivo antidesgaste mais utilizado é o ditiofosfato de zinco (ZDDP), utilizado há mais de cinquenta anos. No início, utilizado como aditivo anti-oxidante, revelou ser um excelente aditivo antidesgaste (SPIKES, 2004). Entretanto, alguns elementos característicos dos aditivos como zinco, fósforo e enxofre citados acima, podem gerar impactos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, pois esses elementos e alguns compósitos, em concentrações elevadas, podem afetar o equilíbrio químico e contaminar solos e águas. Portanto, é de interesse das indústrias, governos e sociedade a redução do uso desses aditivos nos óleos lubrificantes.

## 2.3. LUBRIFICAÇÃO FLUIDA

Os movimentos relativos entre componentes em contato são responsáveis pelo atrito e, eventualmente, pela perda de material por desgaste. Uma alternativa para reduzir essas perdas e, com isso, aumentar a sustentabilidade, durabilidade e a confiabilidade de inúmeros equipamentos, é a utilização de lubrificantes (sólidos ou fluidos) que reduzem, ou até mesmo, eliminam o contato direto entre as peças (HUTCHINGS et al., 2017).

A lubrificação fluida é definida como a existência de uma película de lubrificante líquido que possui a finalidade de impedir o contato entre superfícies tribológicas, podendo promover o suporte total ou parcial de uma carga sobre estas superfícies. Parâmetros como o aumento da força normal, redução na velocidade de deslizamento/rolamento e a redução da viscosidade do fluido lubrificante, podem aumentar a probabilidade do contato metal-metal do par tribológico e ocasionar a formação de junções, que podem provocar um alto coeficiente de atrito e elevado desgaste. Nessas condições, o filme lubrificante será o responsável pela redução do atrito e do desgaste destas superfícies tribológicas (HUTCHINGS et al., 2017).

A viscosidade é a propriedade importante a ser observada em um lubrificante fluido, pois ela indica a capacidade do lubrificante de manter relativamente separadas as superfícies em movimento relativo, mesmo sob elevadas cargas. Viscosidade é definida como a resistência ao fluxo de um fluido deformado por forças cisalhantes (TIPEI, 1962; TORBACKE et al., 2014). Segundo a teoria clássica de Reynolds para a lubrificação, para uma mesma velocidade de deslizamento, maiores viscosidades provêm filmes de lubrificantes mais espessos entre as superfícies em movimento relativo, enquanto que menores viscosidades levam a filmes mais delgados, esses parâmetros caracterizam os regimes de lubrificação, que por sua vez têm influência direta no atrito e desgaste de tribossistemas.

## 2.4. NANOMATERIAIS

A nanociência e a nanotecnologia são vistas com um grande potencial para trazer benefícios em diversas áreas como farmacêutica, tecnologia da informação, produção de materiais, e tem atraído investimentos crescentes de governos e empresas, em várias partes do mundo. A estimativa é de que o investimento anual em nanotecnologias entre 2010 e 2015, no mundo excedeu um trilhão de dólares (RAMOS; PASA, 2008).

Nano é um prefixo que deriva da palavra grega para anão, um nanômetro (nm) corresponde a um bilionésimo de um metro,  $10^{-9}\text{m}$ , um cabelo humano possui cerca de 80.000nm de largura, e um glóbulo vermelho cerca de 7.000nm de largura. Os fundamentos conceituais da nanotecnologia foram expostos pela primeira vez em 1959, pelo físico Richard Feynman, sendo ela o

estudo de materiais funcionais, dispositivos e sistemas por meio do controle da matéria em nível manométrico, ou seja, em nível atômico e molecular, explorando novos fenômenos e as propriedades da matéria nessa escala (DOWLING et al. 2004).

Há três categorias nas quais os materiais manométricos podem ser divididos em função da sua morfologia e dimensionalidade, sendo elas: as partículas individuais finas ou ultrafinas (tamanhos de até 100nm), filmes finos e ultrafinos, e os materiais nanocristalinos (BERNARDI, 2011 apud GRENECHE, J. M, J, 1999).

## 2.5. NANOLUBRIFICANTES

Como vimos anteriormente, o mercado de lubrificantes apresenta vasta gama de aditivos utilizados para completar as propriedades da base (óleo sem aditivos). A presença de elementos químicos nocivos nos aditivos comerciais tem induzido pesquisadores a estudarem novos materiais com o intuito de substituí-los, a fim de obedecer às normas de proteção ao meio ambiente, bem como de aumentar a eficiência e o tempo de vida útil dos lubrificantes.

Dentre as alternativas, a utilização de nanomateriais como aditivos para lubrificantes vem se destacando consideravelmente. Os nanomateriais se destacam justamente por possuírem dimensões nanométricas que os permitem atuar diretamente na área do contato. Cada qual com sua forma geométrica particular desempenhando reduções significativas nos parâmetros tribológicos de sistemas sob diversas configurações. Nos últimos anos, diversas nanopartículas têm sido estudadas como aditivos em óleos lubrificantes e apresentaram resultados promissores do ponto de vista tribológico. Entre elas podemos citar os bissulfetos como o  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$  (TONTINI et al., 2016); os óxidos metálicos, como  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ ; e as nanopartículas à base de carbono, como nanotubos de carbono, fulerenos e nanofolhas de grafite. As propriedades das nanopartículas como, tamanho, forma e concentração são as que têm maior impacto no comportamento tribológico. Em geral, nanopartículas apresentando poucas dezenas de nanômetros com a concentração entre 0,01 – 5 % em massa são reportadas como efetivas. Os possíveis mecanismos de lubrificação causados pelas nanopartículas para redução de atrito e desgaste são a formação de um filme de lubrificante sólido (tribofilme); - Rolamento das

nanopartículas entre as superfícies em movimento; - Redução das asperidades através do preenchimento dos vales; - Cisalhamento das nanopartículas presas entre as superfícies em contato sem causar adesão na superfície; - Mudança na viscosidade do fluido lubrificante; - Polimento das superfícies.

Os lubrificantes sólidos de forma lamelar formam a classe mais estudada de aditivos modificadores de atrito e antidesgaste. Do ponto de vista estrutural, os sólidos conhecidos como lamelares são formados pelo empilhamento de planos – lamelas – que são, na sua maioria, constituídos por átomos ligados covalentemente. A principal característica de tal classe de sólidos é seu forte caráter anisotrópico, que deriva do fato das ligações intralamelares serem muito mais intensas do que as ligações interlamelares. Entre os exemplos mais conhecidos estão o bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e o dissulfeto de tungstênio ( $\text{WS}_2$ ). Além disso, ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e o nitreto de boro hexagonal (hBN). Eles são excelentes candidatos a aditivos de lubrificantes fluidos, devido às seguintes características: A fraca interação entre as lamelas (forças de Wan der walls) permite que a estrutura lamelar cisalhe à níveis baixos de tensão de cisalhamento; A possibilidade desses sólidos lamelares de aderirem às superfícies em movimento (formação de tribocamada); São capazes de resistir a elevadas cargas (CHIÑAS-CASTILLO; SPIKES, 2003; MARTIN et al., 2008).

## 2.6. BISSULFETO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoS}_2$ )

O bissulfeto de molibdênio faz parte da família dos dicalcogênios de metais de transição (TMDCs), sendo que esses possuem a seguinte formulação  $\text{MX}_2$  que diz respeito às possibilidades de combinações dos componentes da tabela periódica, o M se referindo aos metais de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Te, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) e X se referindo aos calcogênios (S, Se, Te) (LI; Zhu, 2005). Há uma grande variedade de possíveis arranjos desses elementos, logo um grande variedade de materiais, com inúmeras propriedades como de semicondutores, semimetais, isolantes e supercondutores (GEIM; GRIGORIEV, 2013). Na Tabela (1) são mostradas propriedades de alguns desses materiais.

Tabela 1 – Propriedades de determinados dicalcogênios de metais de transição.

Fonte: (FRAGA, 2017 apud ZHU, Y. Q, 2005).

Propriedade	MoS <sub>2</sub>	MoSe <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	WSe <sub>2</sub>
Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	5060	6980	7500	9200
Peso molecular (g/mol)	160,07	253,892	247,98	341,782
Estrutura Crstalina	2Hc	2Hc	2Hc	2Hc
Parâmetros a e c de rede (Å)	3,16	3,28	3,15	3,28
	12,29	12,92	12,32	12,93
Ponto de fusão (°C)	1185	>1250	1250	>1250
Band gap indireto do bulk (eV)	1,23-1,29	1,09	1,35	1,20
Band gap indireto de uma monocamada (eV)	1,90	1,56	2,1	1,73

Os TMDCs já são conhecidos e usados em sua forma bulk (3D), possuem fracas ligações de van der Waals entre suas camadas, o que os torna excelentes lubrificantes sólidos, além de também serem utilizados como catalizadores e armazenadores de energia (WANG, 2012). Esses materiais detêm de diferentes propriedades em sua forma de monocamadas (2D), sendo interessantes do ponto de vista tecnológico (WANG, 2012).

Na Figura (3) esta exemplificado a estrutura clássica de um TMDCs, as monocamadas são todas formadas de três planos atômicos com espessura entre 6 e 7 angstroms, de maneira que o plano hexagonal de átomos de metal

fica disposto entre dois planos de átomo de calcogênios (GARCIA, 2017 apud BERNARDS; OWENS; MALLIARAS, 2008).

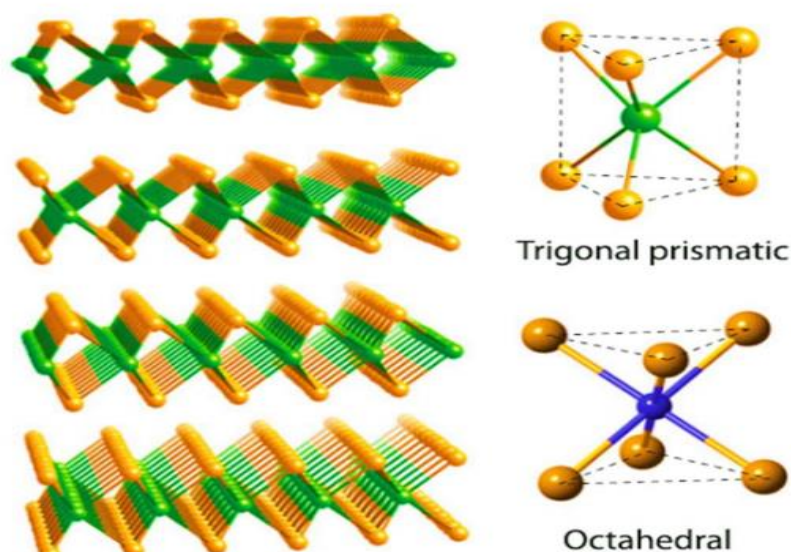


Figura 3. Representação de uma estrutura MX<sub>2</sub> em camadas. Fonte: (GARCIA, 2017 apud BERNARDS; OWENS; MALLIARAS, 2008).

Há três polimorfos nos quais é possível encontrar as monocamadas de dicalcogênios de metais de transição, 1T, que têm simetria tetragonal, uma camada por célula unitária e coordenação octaédrica, 2H, que tem simetria hexagonal duas camadas por célula unitária e coordenação trigonal prismática e 3R, que têm simetria romboédrica, três camadas por célula unitária e coordenação trigonal prismática, onde o número de camadas na célula unitária é representado pelo número e a simetria é indicada pelas letras, os três polimorfos são mostrados na Fig.(4) (GARCIA, 2017 apud BERNARDS; OWENS; MALLIARAS, 2008).



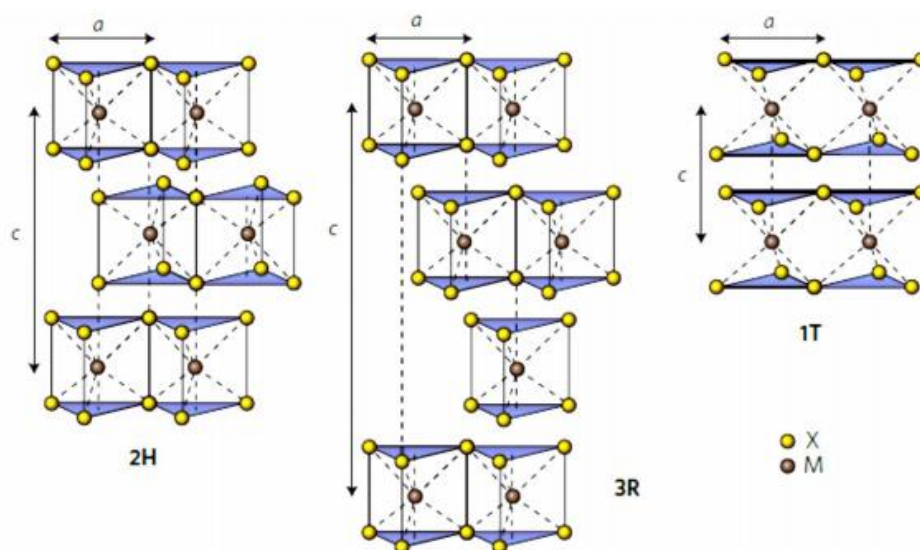


Figura 4. Representação dos polítipos, 2H, 3R e 1T. Fonte: (WANG, 2012).

Observando a Fig. (4) é perceptível que no arranjo trigonal prismático, 2H e 3R, há o alinhamento exato entre os calcogênios do plano inferior com o calcogênios do plano superior, já no arranjo octaédrico, 1T, ocorre o inverso, ele não muda suas operações de simetria com a adição de camadas, enquanto o polítipo 2H sim, porque a estrutura de simetria depende das camadas adjacentes (LI et al., 2014).

Os TMDCs possuem intra-camada ligação química de natureza covalente, e entre suas camadas possuem ligações fracas de van der Waals, sendo essa a característica desse cristal que o torna de fácil esfoliação, assim como o grafeno (GARCIA, 2017 apud BERNARDS; OWENS; MALLIARAS, 2008).

O bissulfeto de molibdênio é encontrado naturalmente na natureza, em grandes quantidades, como o mineral molibdenita, sendo ele o composto de molibdênio que se tem em maior abundância na natureza e devido a isso é a fonte de molibdênio metálico de maior importância (LANSDOWN, 1999). A extração do  $\text{MoS}_2$  ocorre por meio da moagem do minério que tem molibdenita e em seguida sua separação por flotação, depois desse processo o  $\text{MoS}_2$  tem uma pureza entre 85-90% e deve ser submetido a uma lavagem com ácido, a fim de chegar a uma pureza de 99% (LANSDOWN, 1999). A Figura (5) mostra o fluxograma do processo de obtenção do  $\text{MoS}_2$  metálico.



Figura 5. Fluxograma do processo de obtenção do MoS<sub>2</sub> metálico. Fonte: (LANSDOWN, 1999)

A característica lubrificante do  $\text{MoS}_2$  é conhecida há mais de 2000 anos, entretanto foi somente a partir do século XIX que o potencial do mesmo como lubrificante sólido com baixo coeficiente de atrito foi evidenciado, por conta da sua estrutura cristalina lamelar (LANSDOWN, 1999). O que ocorre é que as lamelas do cristal são dispostas empilhadas umas sobre as outras, os átomos do mesmo plano, formam uma camada rígida, porque são fortemente ligados por ligações covalentes, no entanto as camadas possuem fracas ligações entre si, ligações de Van der Waals, então, quando uma força cisalhante é aplicada, as lamelas se alinham paralelamente à direção do movimento e escorregam uma sobre as outras com facilidade, por possuir essa característica é chamado de lubrificante sólido mole, com dureza menor que 10GPa (DONNET; ERDERMIR, 2004).

Devido a essas propriedades antifriccionais o  $\text{MoS}_2$  tem grande importância para esse fim, já que é uma boa alternativa para substituir lubrificantes líquidos que vêm sendo eliminados por desencadear diversos problemas ambientais e insalubres, outra fator que agrega para o seu uso é a grande disponibilidade do mineral molibdenita na natureza, além disso é relativamente barato (DONNET; ERDERMIR, 2004).

A Tabela (2) apresenta algumas propriedades físicas importantes do  $\text{MoS}_2$  em sua configuração 2H, além delas algumas propriedades químicas mais interessantes do bissulfeto de molibdênio são: sua resistência ao ataque de muitos ácidos, a sua temperatura de oxidação que é aproximadamente  $317^\circ\text{C}$ , essa última tem grande importância, pois pode influenciar de forma negativa nas suas propriedades tribológicas. O  $\text{MoS}_2$  tem diversas aplicações como lubrificante sólido, aditivo para óleos e graxas, na indústria aeroespacial, células solares, entre outros (LANSDOWN, 1999).

Tabela 2 – Propriedades físicas do 2H-MoS<sub>2</sub>. Fonte: (Adaptado BERNARDI, 2011)

Propriedades	Valores
Ponto de fusão	1700°C (sob pressão)
Massa molar	160,08 g/mol
Densidade	4,90 g/cm <sup>3</sup>
Forma cristalográfica	Hexagonal
Cor	Cinza escuro/ preto
Propriedades magnéticas	Diamagnéticas
Entalpia de formação (298 K)	- (65,80 ± 1,2) kcal/mol
Temperatura de dissociação	1370°C
Temperatura de sublimação	1050°C em alto vácuo
Dureza (plano basal)	1,0-1,5 mohs/ 5-10 Brinell
Dureza (borda do cristal)	7,0 -8,0 mohs/ 650-1000 Brinell
Índice de refração	5,3

## 2.7. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MOS<sub>2</sub>

Hoje em dia existem diversos métodos para a obtenção das monocamadas de MoS<sub>2</sub> retratadas na literatura, dentre eles estão a deposição química de vapor (CVD- Chemical Vapor Deposition) sobre substratos rígidos, a esfoliação química, microesfoliação mecânica, decomposição térmica, deposição eletroquímica, dentre outros, cada técnica tem vantagens e

desvantagens, então a escolha do método será feita em função da aplicação para a qual o material será destinado (BARVAT, 2017).

Neste trabalho o método utilizado foi o de esfoliação química, porque é um método que o utiliza o  $\text{MoS}_2$  bulk, por não necessitar de insumos e aparatos muito sofisticados, além de permitir a produção em grande escala, que é interessante para a aplicação desejada.

Pela síntese do  $\text{MoS}_2$  deve-se obter partículas com dimensões nanométricas, pois há a necessidade de estabilização delas nos fluidos carreadores, e quanto menores as partículas forem, melhor será a estabilização do coloide formado devido às forças atuantes mudarem seu domínio predominante, ocorrendo a superação da força peso pelo conjunto de forças eletrostática e movimento browniano atuantes nas partículas (DURÁN, 2006).

O processo de esfoliação química consiste na intercalação de cada camada  $\text{MoS}_2$  bulk com um outro material, como por exemplo o lítio, que é uma boa alternativa, pois é facilmente removido com água deionizada, sem deixar resíduos (ZHANG et al., 2014). Na intercalação de lítio os cristais de  $\text{MoS}_2$  bulk são colocados em uma solução de butilitio misturada com hexano, nessa reação cátions de  $\text{Mo}^{+4}$  são quase totalmente reduzidos a  $\text{Mo}^{+3}$ , juntamente com a intercalação de cátions de  $\text{Li}^+$ . Dessa forma, ocorre a mudança na geometria do átomo de molibdênio, que deixa de ser trigonal prismática, tornando-se octaédrica distorcida (MANCINELLI, 2013).

Em seguida é feita a lavagem do lítio com  $\text{MoS}_2$  com hexano para retirada do excesso de lítio e de resíduos orgânicos. Depois disso, ocorre a esfoliação, em um ultrassom com água deionizada (ZHANG et al., 2014).

### 3. MATERIAIS E METÓDOS

Neste capítulo apresentar-se-ão os aparatos experimentais, os procedimentos adotados para a realização da síntese, a dispersão das partículas em óleos lubrificantes e as técnicas de caracterizações.

Em seguida apresentar-se-ão os procedimentos utilizados para se fazer cada tipo de dispersão em óleos lubrificantes e, por último, serão descritas todas as técnicas de caracterização que foram utilizadas. No fluxograma da Fig. (6) é exemplificado como são as sequencias dos processos que foram realizados no trabalho.

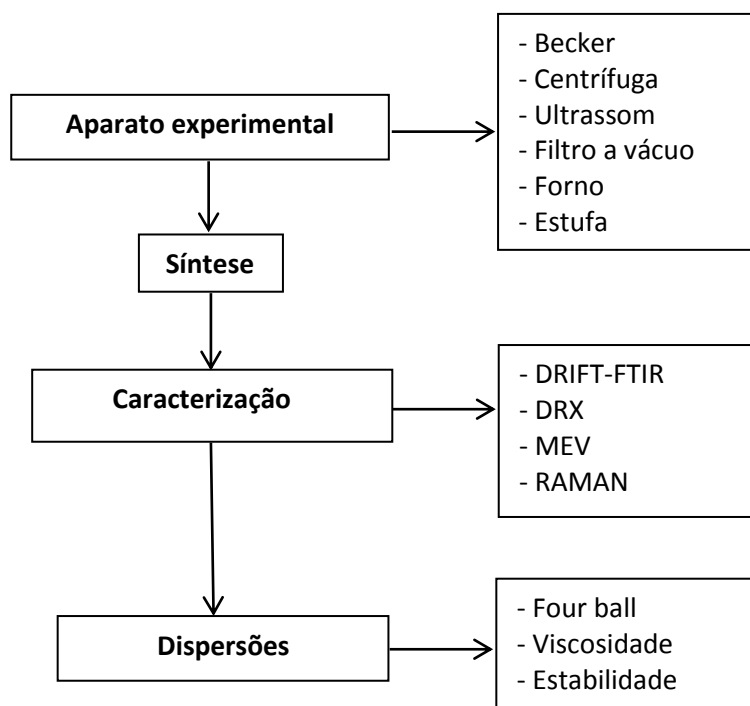


Figura 6. Fluxograma dos processos gerais realizados. Fonte: Autoria própria.

#### 3.1. MATERIAIS

Os materiais e reagentes utilizados para o processo de síntese do bissulfeto de molibdênio estão relacionados na Tabela 3, sendo todos os materiais do Laboratório de Nanotecnologia, da Universidade de Brasília, campus do Gama. Em relação aos reagentes o bissulfeto de molibdênio foi concedido pela empresa AVIA - LUBRISINT – Lubrisint Lubrificantes Sintéticos Especiais Ltda, em sua forma comercial, e que já utilizado por eles como aditivo, além dele o butillitio também foi fornecido pela empresa, bem como o aditivo de enxofre, os demais reagentes usados eram do Laboratório de Nanotecnologia da UnB.

Tabela 3. Materiais e reagentes das sínteses. Fonte: Autoria própria.

Materiais	Reagentes
<b>Becker</b>	Bissulfeto de molibdênio (comercial)
<b>Centrífuga</b>	Butillitio (fornecido pela Lubrisint)
<b>Ultrassom</b>	Hexano
<b>Filtro a vácuo</b>	Água destilada
<b>Forno</b>	Aditivo de enxofre (fornecido pela Lubrisint)
<b>Estufa</b>	-----

### 3.2. ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL DE INFRAVERMELHO (DRIFT-FTIR)

A espectroscopia diferencial de infravermelho trata-se de uma técnica bastante utilizada para controle de processos de matérias primas e aditivos na fabricação de óleos lubrificantes. Neste estudo nos permite identificar quando o  $\text{MoS}_2$  se alterou após a síntese realizada. As diferenças da composição química dos materiais são evidenciadas pelas bandas formadas no gráfico e por um método comparativo é possível observar se há mudanças nessa composição.

As análises de espectroscopia no FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourier) foram realizadas utilizando o equipamento Nicolet™ ISTM 10 FT-IR Spectrometer - Thermo Scientific (Fig. 7), do Laboratório N-TEC (UnB - Gama). Foram utilizados os acessórios do aparelho para análises de amostras sólidas. Os espectros, em duplicata, na região de  $650\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 varreduras.



Figura 7. Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho. Fonte: Autoria própria.

### 3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, onde um feixe de raios X incidentes nos átomos cristalinos difrata em muitas direções específicas. A partir da medição dos ângulos e das intensidades dos feixes difratados, é possível produzir, por meio de um cristalógrafo, uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. Partindo dessa densidade de elétrons, é possível determinar as posições médias dos átomos no cristal, além das suas ligações químicas, sua desordem e outras informações.

Para a realização da análise o material a ser analisado foi triturado, até que se obtivesse um pó bem fino e homogêneo. Esse pó foi colocado sobre um porta amostra de vidro, que é uma espécie de lâmina com uma leve depressão, onde o pó deve ser prensado, até que se tenha a cavidade preenchida e de superfície lisa, dessa forma seguiu para o equipamento onde a composição média em massa é determinada.

Essa análise foi realizada no laboratório de geologia da Universidade de Brasília, com o equipamento (Fig.8) da marca Rigaku, modelo Ultima IV, utilizando uma lâmpada de cobre que tem um filamento de tungstênio que é energizado com 35kV e 15mA, dessa forma o tungstênio emite a energia pro cobre que por sua vez absorve a energia e emite de volta várias radiações e uma delas é o raio x, as outras radiações são barradas e sai somente a de raio x, que incidem na amostra que nesse caso estava parada com o emissor de raio x se movendo ao redor, a varredura foi realizada de 2° até 60°.





Figura 8. Equipamento de raio X. Fonte: Autoria própria.

### 3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Além disso, a também permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material.

O fundamento da técnica é da seguinte maneira: um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinal que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X.

Essa análise foi realizada no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo, com o equipamento (Fig.9) da marca Fei, modelo Inspect F50, o recobrimento das amostras foi feito com deposição de ouro.



Figura 9. MEV. Fonte: Autoria própria.

### 3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Uma ferramenta essencial na caracterização de materiais à base de carbono é a espectroscopia Raman, sendo que esta técnica se mostra sensível às mudanças na estrutura destes materiais. As análises Raman foram feitas com o equipamento WITEC, Confocal Raman Microscope Alpha300 R (Fig. 10), através de um laser de argônio com comprimento de onda de 532nm (verde) do Laboratório de nano sensores da Politécnica da USP.

O foco do laser foi realizado através de um microscópio óptico (ZEISS) Leica acoplado ao aparelho com aumento óptico total de 500x. Como parâmetro para a aquisição, foi utilizada a região de 300 - 3200  $\text{cm}^{-1}$  para a avaliação das bandas D e G. Foram realizadas medições de espectros pontuais em cinco pontos diferentes e em todas as medições foram feitas três acumulações dos espectros com 30 a 60 segundos de tempo de aquisição.



Figura 10. Raman. Fonte: Autoria própria.

### 3.6. ÁREA SUPERFICIAL

Porosidade e área superficial são parâmetros que afetam a qualidade e o desempenho de muitos materiais e produtos. A técnica compreende análises de área superficial desde  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  e de tamanho de poros de  $3,5\text{\AA}$  a  $0,4\mu\text{m}$ . Estes parâmetros são determinados por adsorção de um gás inerte na superfície da amostra.

O fundamento da técnica consiste em promover a adsorção do gás (nitrogênio) ao material pulverizado e previamente tratado em estação a vácuo. A adsorção é feita em seguida por inserção do gás sob pressão controlada para a estação de análise, à baixa temperatura. A área superficial e as características dos poros (tamanho e distribuição) são determinadas a partir da relação da quantidade de gás adsorvido/dessorvido e a pressão do gás (isoterma). Foi realizado no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

### 3.7. FOUR BALL

Trata-se de um equipamento projetado para atender às necessidades de empresas dos seguimentos petroquímicos e químicos, caracterizados pela produção de óleos e graxas, onde para produção dessas substâncias é necessário obter resultados para sua classificação, onde essas propriedades são esclarecidas ao que se refere ao nível de propriedade de extrema pressão.

Basicamente deseja-se obter resultados para conferência das características de óleos e graxas quando submetidos à pressão e aumentos de temperatura por efeito de agitação.

O teste de carga Four-Ball, trata-se de um ensaio que avalia as propriedades de extrema pressão do lubrificante até ocorrer a soldagem. Utilizou-se o equipamento Falex Tribology and Petroleum Test Equipment (Fig. 11), do Laboratório da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).



Figura 11. Teste de carga Four-Ball. Fonte: Autoria própria.

### 3.8. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um processo de síntese do bissulfeto de molibdênio micro, na sua forma comercial, que foi concedido pela empresa AVIA - LUBRISINT – Lubrisint Lubrificantes Sintéticos Especiais Ltda, sendo esse um processo de esfoliação química, utilizando o butillítio, também fornecido pela empresa, na reação. O fluxograma (Fig. 12) mostra as etapas desse processo de esfoliação química da matéria prima de partida.

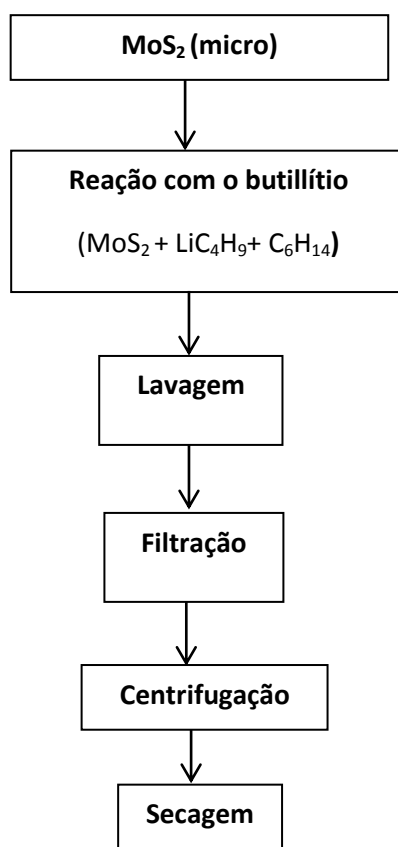
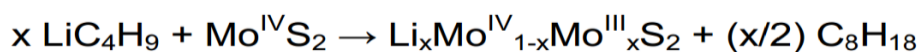


Figura 12. Fluxograma do procedimento experimental. Fonte: Autoria própria.

### 3.8.1. Síntese do MoS<sub>2</sub>

Antes de tudo foi realizada a limpeza dos materiais utilizados (vidrarias) com solução detergentes, lavados com água e esterilizados com hexano.

No primeiro momento foi realizada a reação do MoS<sub>2</sub>, na sua forma comercial, com a solução de butillítio da seguinte forma: 12g de cristal de MoS<sub>2</sub> foram imersos em 18,75ml de 1,6 M da solução de butillítio misturado com 18,75ml de hexano por agitação de 100rpm durante 24h.



Após um dia a solução de LiMoS<sub>2</sub> foi lavada duas vezes com hexano, a primeira lavagem com 100ml de hexano e a segunda com 25ml de hexano, ambas ficaram durante 8 minutos no ultrassom, após cada lavagem a solução foi filtrada a vácuo, utilizando três papéis filtro QUANTY, com maioria dos

poros com  $8\mu\text{m}$ , com o objetivo de remover o excesso de lítio e resíduos orgânicos, conforme pode ser visto na Fig. (13).

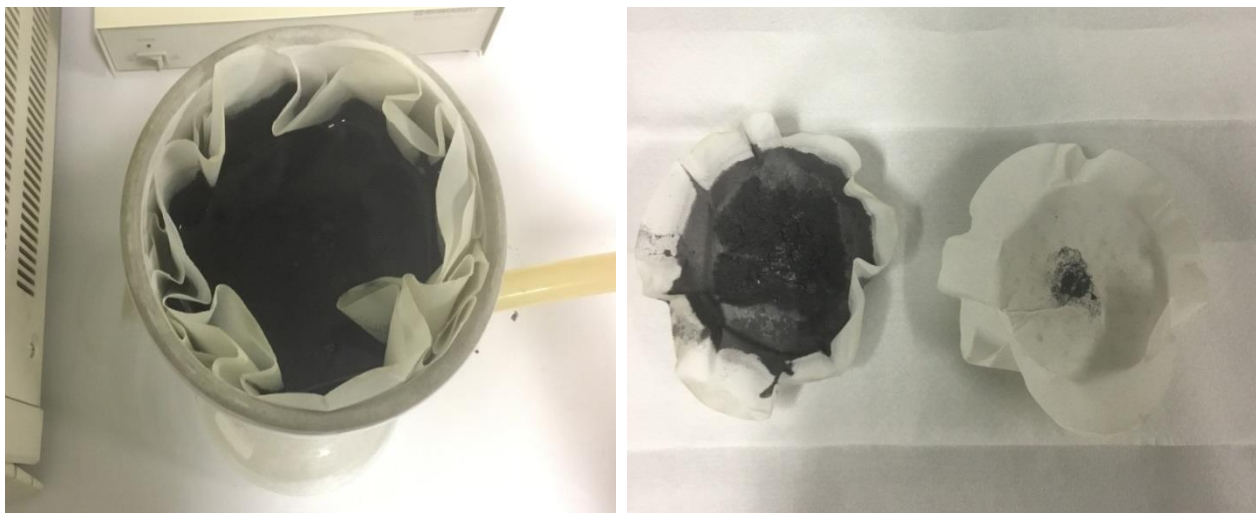


Figura 13. Filtração após a lavagem com hexano. Fonte: Autoria própria.

Após as lavagens e a filtração o material seguiu para a esfoliação, com 100ml de água deionizada e levado ao ultrassom com agitação de 4000rpm, durante 30min, com o objetivo de induzir a reoxidação dos átomos de molibdênio e a redução da água, com a geração do hidrogênio molecular entre as lamelas, juntamente com a ação do ultrassom gera a suspensão de lamelas individuais.

O balão volumétrico com o material foi colocado no ultrassom com agitação de 4000rpm, durante 1 hora, com o objetivo de induzir a reoxidação dos átomos de molibdênio e a redução da água, com a geração do hidrogênio molecular entre as lamelas, juntamente com a ação do ultrassom gera a suspensão de lamelas individuais.

O material seguiu, então, para a centrífuga (Fig, 14), e foi centrifugado duas vezes durante 2 minutos a 2000 rpm, para retirar o material não esfoliado e o excesso de lítio na forma de  $\text{LiOH}$ .





Figura 14. Centrifuga. Fonte: Autoria própria

O material centrifugado foi transferido para um becker, e seu pH foi verificado novamente. Por último, o material centrifugado foi seco na estufa durante 4h a 200°C e então, seguiu para as análises.

### 3.8.2. Purificação e reação com $H_2S$

Após a realização das análises das partículas obtidas pela síntese, tanto a análise do MEV, do Raman e principalmente a análise de raio x, foi identificada uma contaminação das amostras com grafite, sendo assim, buscou-se na literatura formas de eliminar essa contaminação, para posteriormente realizar um outro procedimento (reação com  $H_2S$ ) para chegar a forma nanométrica dessas partículas obtidas pelo processo de síntese.

A calcinação das amostras foi o método utilizado para a eliminação da contaminação, já que ao aquecer a amostra a uma temperatura de 750°C é possível eliminar o carbono presente nesse material, sem eliminar o molibdênio, que é mais resistente ao calor. Foram realizados dois processos de calcinação com o material obtido pela síntese, pois na primeira vez percebeu-se uma grande perda de massa no processo, todas a 750°C com o objetivo de chegar ao óxido de molibdênio, e em seguida realizar a sua reação com o  $H_2S$ , e assim obtendo o bissulfeto de molibdênio novamente.

Na primeira calcinação, a amostra foi colocada no forno, durante duas horas e meia, a 750°C, e foi possível notar uma grande perda de massa da

amostra e a mudança da coloração da mesma, que de preta, passou a ser amarelada, e segundo a literatura é coloração do óxido de molibdênio. Por conta do baixo rendimento desse processo, foi realizado mais uma calcinação para obter uma maior quantidade de amostra calcinada, e nesse segundo processo, a amostra foi colocada no forno durante uma hora e meia, a 750°C, e foi observado o mesmo comportamento de perda de massa e de mudança de cor. Posteriormente, também foi realizado o raios-X das amostras calcinadas para a verificação de sua composição, e o cálculo dos seus rendimentos com os dados da Tab.(4).

Tabela 4. Dados das calcinações. Fonte: Autoria própria.

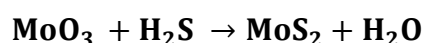
	<b>Calcinação 1</b>	<b>Calcinação 2</b>
<b>Massa do cadinho (g)</b>	29,2245	14,9185
<b>Massa cadinho+amostra (g)</b>	31,2533	15,9061
<b>Massa cadinho+amostra_final (g)</b>	29,4986	15,0602
<b>Rendimento (%)</b>	13,51	14,34

O cálculo do rendimento foi realizado pela seguinte fórmula:

$$\text{Rendimento} = \frac{M_{\text{cadinho}} + \text{amostra}_{\text{final}} - M_{\text{cadinho}}}{M_{\text{cadinho}} + \text{amostra} - M_{\text{cadinho}}} \times 100$$

O rendimento da calcinação 2 foi um pouco superior ao da calcinação 1 pelo menor tempo de calcinação ao qual essa amostra foi submetida.

Após as calcinações o material obtido, óxido de molibdênio, foi reagido com o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) a fim de chegar no bissulfeto de molibdênio, conforme a literatura, pela seguinte reação:



Para a reação com o sulfeto de hidrogênio, foi utilizado a amostra obtida pela calcinação 1. Primeiramente, 0,146g da amostra foram dissolvidos (Fig.15) em 5ml de água destilada, sob agitação, à 70°C.



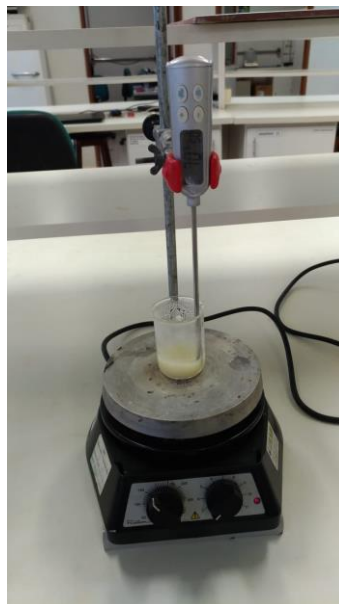


Figura 15. Dissolução da calcinação 1 em água. Fonte: Autoria própria.

Em seguida, foi realizado o ajuste do pH da solução, utilizando uma solução de 0,5% de hidróxido de amônio, foi adicionada até que o pH da solução fosse 7. Posteriormente, realizou-se a reação da solução com o  $\text{H}_2\text{S}$  (Fig.16), e dessa forma ocorreu a precipitação do  $\text{MoS}_2$ , como era esperado.

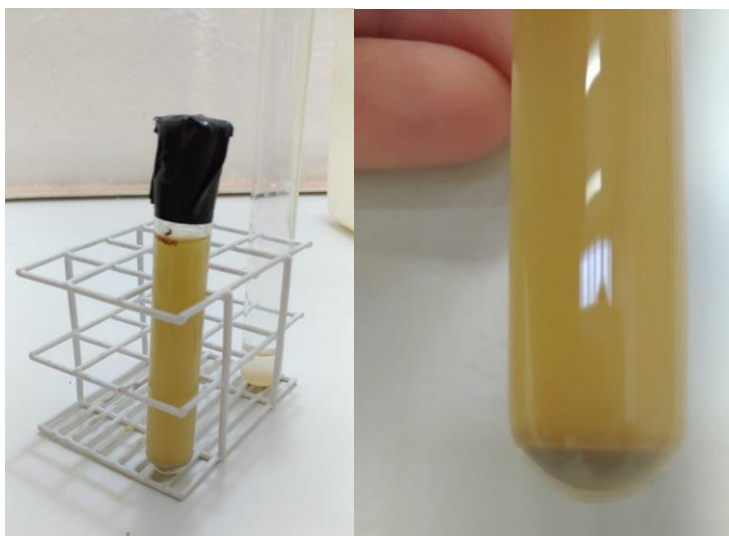


Figura 16. Exposição da solução ao  $\text{H}_2\text{S}$ . Fonte: Autoria própria.

Por último o material foi centrifugado a 2000 RPM, durante 5 minutos, e em seguida foi seco na estufa, durante 30 minutos, a  $150^\circ\text{C}$ .

### 3.8.3. Preparo das dispersões

Foram realizadas quatro dispersões (Tab.5), todas no óleo Éster ISO 220, duas utilizando as partículas obtidas pelo processo de síntese, ou seja, ainda contaminadas, e duas com as partículas obtidas pelo processo de purificação e reação com  $H_2S$ .

Tabela 5. Composição das dispersões. Fonte: Autoria própria.

Dispersão	Composição
Dispersão 1	Óleo éster ISO 220 + 0,05% partícula purificada
Dispersão 2	Óleo éster ISO 220 + 0,05% partícula purificada + 0,5% S
Dispersão 3	Óleo éster ISO 220 + 0,05% partícula rota 1
Dispersão 4	Óleo éster ISO 220 + 0,05% partícula rota 1 + 0,5% S

Todas as dispersões (Fig.17) foram preparadas, utilizando 25 ml do óleo Éster ISO 220, e 0,05% de partículas, nas dispersões 1 e 2 foram usadas as partículas obtidas pelo processo de purificação e reação com  $H_2S$  e nas dispersões 3 e 4 foram utilizadas as partículas obtidas pelo processo de síntese com o butillítio. Todas as partículas primeiro foram dispersas em 2 ml de álcool absoluto e colocadas no ultrassom durante oito minutos, e posteriormente foram dispersadas no óleo, sob agitação do mixer durante três minutos. Nas dispersões 2 e 4, além do óleo também foi adicionado 0,5% de aditivo de enxofre.



Figura 17. Dispersões. Fonte: Autoria própria.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentar-se-ão os resultados das caracterizações das diferentes amostras das partículas sintetizadas, como também das partículas que após a síntese foram purificadas e reagiram com o  $H_2S$ .

A produção e a caracterização de nanomateriais com controle de tamanho e forma não são simples, pois materiais nanométricos necessitam de equipamentos e teorias que nos permitam entender os resultados que estes equipamentos geram, ou seja, na caracterização de materiais nanométricos não são utilizados protocolos padrões de análises.

### 4.1. ANÁLISE ESPECTROSCOPIA DIFERENCIAL DE INFRAVERMELHO (DRIFT-FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) fornece evidências da presença de grupos funcionais do material que está sendo analisado, ou seja, pode-se obter informações a respeito da sua composição e avaliar as mudanças que ocorreram na composição de um determinado material, por meio de comparação dos espectros.

Essa espectroscopia foi realizada com o bissulfeto de molibdênio comercial, e com o bissulfeto sintetizado. Observando e analisando os espectros obtidos nas Fig.(18),  $MoS_2$  industrial e Fig.(19),  $MoS_2$  sintetizado e comparando-os percebe-se que os espectros apresentam semelhanças entre si, logo percebe-se que não houve mudanças significativas na composição química dessas diferentes amostras, ou seja, mesmo após a síntese o material manteve sua composição química praticamente a mesma.

Além disso, também foi possível realizar a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras analisadas, por meio da identificação das bandas que apareceram nos espectros e podem ser encontradas na literatura, pois cada grupo funcional aparece em regiões específicas do espectro. Com o auxílio da Tab. (6), é possível identificar as bandas características de OH que aparecem nas faixas de 3700-3000, nos dois espectros, além da banda referente ao CH, que são os picos mais definidos nos espectros, na faixa dos 3000.

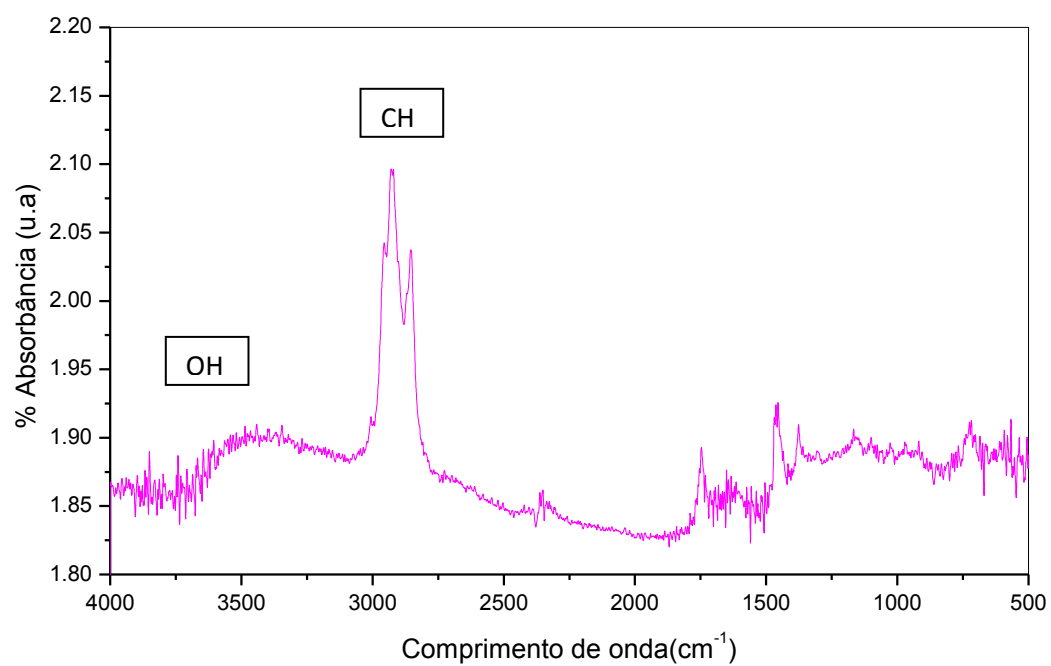


Figura 18. Espectroscopia infravermelho do MoS<sub>2</sub> comercial. Fonte: Autoria própria.

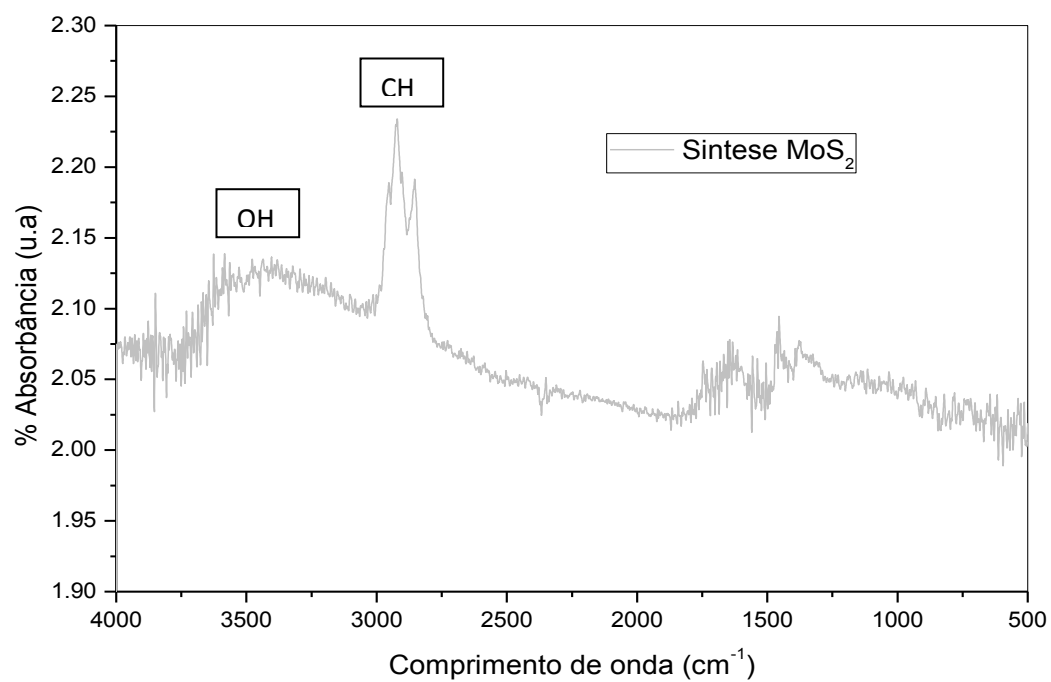


Figura 19. Espectroscopia infravermelho do MoS<sub>2</sub> sintetizado. Fonte: Autoria própria.

Tabela 6. Bandas no Infravermelho. Fonte: (Adaptada Borin, 2003).

<b>Grupo</b>	<b>Bandas de absorção(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
-OH (água)	3700-3000
-C-H (Aromático)	
-C-H	-2922
-C-H	-2850
-C=O (carbonil/carboxil)	-1730
-C=C (aromático)	-1620

#### 4.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES ADITIVADOS

A viscosidade é o principal ensaio físico-químico realizado em óleos lubrificantes para sua adequação em equipamentos, e também é um fator importante para saber como realizar um bom manuseio e armazenamento de determinado óleo. Foram realizados ensaios de viscosidade dos óleos Éster ISO GV 7 e PROECO ISO VG-46, concedidos pela empresa AVIA - LUBRISINT – Lubrisint Lubrificantes Sintéticos Especiais Ltda. Primeiramente realizou-se ensaios de viscosidade com ambos os óleos sem aditivação, e posteriormente realizou-se os mesmos ensaios com os óleos aditivados com as partículas obtidas pelo processo de síntese, a fim de comparar as mudanças relativas a viscosidade que essas partículas causariam nos óleos. Segundo as especificações disponibilizadas pelo equipamento e os dados coletados no viscosímetro foi possível realizar, alocar os dados de viscosidade para cada óleo lubrificante, obtidos nos ensaios, na Tab. (7).

Tabela 7. Resultados de ensaios de viscosidade. Fonte: Autoria própria.

Lubrificante	Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosidade Cinemática a 100°C (mm <sup>2</sup> /s)	Índice de Viscosidade
Éster ISO GV 7	<b>7,7137</b>	<b>2,3514</b>	<b>126,52</b>
PROECO ISO VG - 46	<b>43,589</b>	<b>6,7525</b>	<b>109,03</b>
PROECO ISO VG-46 aditivado com MoS <sub>2</sub> sintetizado	<b>43,811</b>	<b>6,8737</b>	<b>113,13</b>
Éster ISO GV 7 aditivado com MoS <sub>2</sub> sintetizado	<b>7,8734</b>	<b>2,4345</b>	<b>140,78</b>

Sabe-se que a viscosidade é um parâmetro fundamental na determinação da qualidade do óleo lubrificante. Um óleo usado mostra claramente um VI (Índice de Viscosidade) mais baixo e uma viscosidade diferente de um novo do mesmo tipo. Quanto mais baixo o VI, mais o óleo é influenciado pelas mudanças de temperatura. Portanto, a viscosidade de um óleo lubrificante e / ou VI são indicadores mais confiáveis para a condição do óleo lubrificante do que a quilometragem ou o tempo de uso. É essencial determinar os seguintes parâmetros para a determinação do índice de viscosidade:

- Viscosidade cinemática a +100 ° C
- Viscosidade cinemática a +40 ° C
- Índice de Viscosidade (VI), calculado a partir dos dois valores acima, pela seguinte fórmula:

$$IV = \frac{(L - U)}{(L - H)} \times 100$$

Onde:

- L = A viscosidade cinemática a 40°C de um óleo que possui Índice de Viscosidade = 0 e tem a mesma viscosidade cinemática a 100°C que o óleo que se deseja calcular o IV, mm<sup>2</sup>/s (cSt).
- U = A viscosidade cinemática a 40°C do óleo que se deseja calcular o IV, mm<sup>2</sup>/s (cSt).
- H = A viscosidade cinemática a 40°C de um óleo que possui Índice de Viscosidade = 100 e tem a mesma viscosidade cinemática a 100°C que o óleo que se deseja calcular o IV, mm<sup>2</sup>/s (cSt).

Para todas as amostras de óleos lubrificantes, com e sem partículas, a viscosidade foi determinada pela derivada da curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento. Os valores obtidos da viscosidade do óleos lubrificantes, puros e com partículas, foram determinados fazendo-se a média aritmética dos resultados de viscosidade obtidos, e estes valores foram tomados com base nos valores da taxa de cisalhamento acima de 100 s<sup>-1</sup>, valores nos quais a curva de viscosidade torna-se constante.

De acordo com a Tab. (7), percebe-se que a adição das partículas sintetizadas nos óleos lubrificantes não altera significativamente a viscosidade dos óleos. Observando as amostras do óleo Éster ISO GV 7, a viscosidade cinemática dele a 40°C foi 7,7137 e a do mesmo óleo aditivado com a partícula sintetizada foi 7,8734, ou seja, uma variação pouco significativa, o mesmo ocorre com a viscosidade cinemática desse óleo a 100°C, onde sem aditivo tem valor igual a 2,3514 e com aditivo tem valor de 2,4345. O índice de viscosidade desse óleo sofreu uma variação um pouco mais significativa de 126,52 do óleo sem aditivo para 140,78, o que é bom já que o índice de viscosidade é referente à estabilidade do óleo em relação às mudanças de temperatura e quanto maior, mais estável é o óleo.

Observando as amostras do óleo PROECO ISO VG-46 também houve variação pouco significativa das viscosidades cinemáticas dele a 40°C e a 100°C, e uma variação um pouco mais significativa do índice de viscosidade.

De modo geral os óleos com e sem aditivos possuem praticamente uma viscosidade equivalente.

#### 4.3. ANÁLISE DE ESTABILIDADE E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS NANO FLUÍDOS

Outra análise que foi realizada foi em relação à estabilidade das soluções contendo as partículas dispersadas em óleo lubrificante. As soluções foram acompanhadas durante 24 horas, através de imagens digitais obtidas com uma câmera digital. Na Fig. (20) é possível observar as imagens digitais das amostras das dispersões das nove amostras imediatamente após o processo de dispersão.

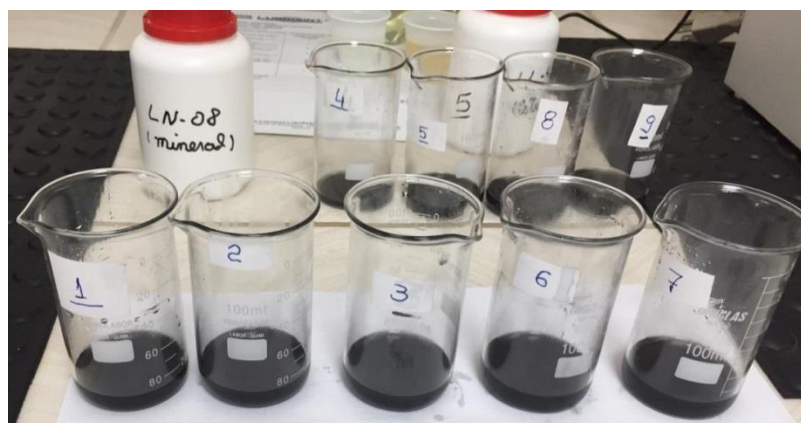


Figura 20. Dispersões de  $\text{MoS}_2$ , em óleos PROECO ISO VG. Fonte: Autoria própria.

Foi observado que inicialmente todas os aditivos se dispersam nos óleos com o processo de sonificação. Após 24 horas em repouso, os aditivos, de maneira semelhante, se mantêm dispersos com um mínimo de sedimentação possivelmente proveniente de partículas maiores, que não foram desaglomeradas pelo processo de sonificação. Com o passar do tempo foi notado que as 4 amostras apresentam uma taxa de sedimentação diferente. Após 72 horas do processo de sonificação, a amostra do óleo VG-7 aditivado com  $\text{MoS}_2$  sintetizado pela rota 2 se manteve estável, enquanto as partículas das demais amostras se sedimentaram por inteiro. Quanto mais estável a dispersão, maior a probabilidade de o aditivo entrar e atuar de forma efetiva



entre as regiões em contato e movimento relativo e assim melhorar potencialmente as propriedades tribológicas do sistema mecânico.

#### 4.4. ÁREA SUPERFICIAL

Outra análise realizada foi a de área superficial com o bissulfeto de molibdênio comercial e com o bissulfeto de molibdênio que foi obtido pelo processo de síntese realizado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tab.(8).

Tabela 8. Resultado da área superficial. Fonte: Autoria própria.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
<b>MoS<sub>2</sub> comercial</b>	10,337
<b>MoS<sub>2</sub> sintetizado</b>	8,7049

Analisando os resultados é possível observar que a área superficial da MoS<sub>2</sub> sintetizado apresentou uma queda em relação ao MoS<sub>2</sub> comercial, o esperado era que esse valor tivesse aumentado, pois assim evidenciaria a diminuição do tamanho da partícula após a realização da síntese, pois quanto maior a área superficial, menor é a partícula.

#### 4.5. RAMAN

O Raman foi realizado na amostra de bissulfeto de molibdênio comercial (Fig.21), bem como na amostra das partículas obtidas pelo processo de síntese do bissulfeto de molibdênio (Fig.22).

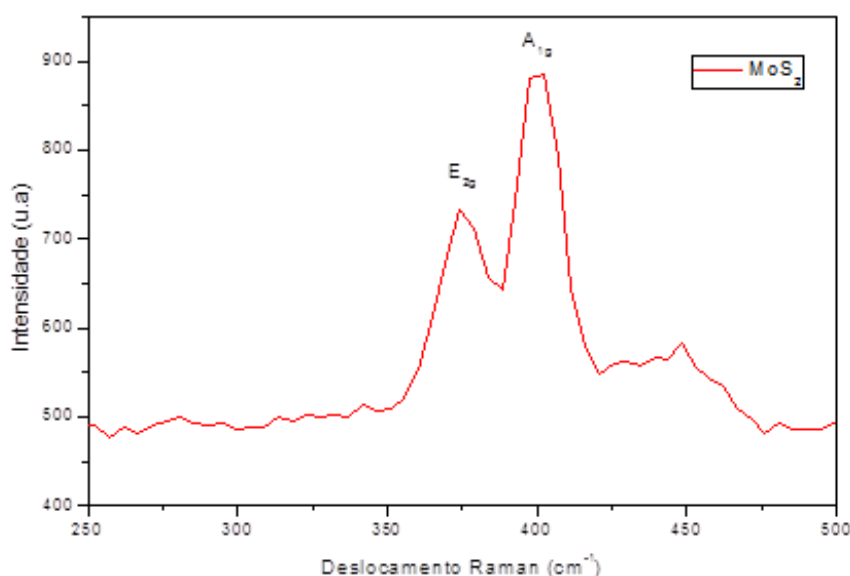


Figura 21. Espectro Raman do MoS<sub>2</sub> comercial. Fonte: Autoria própria.

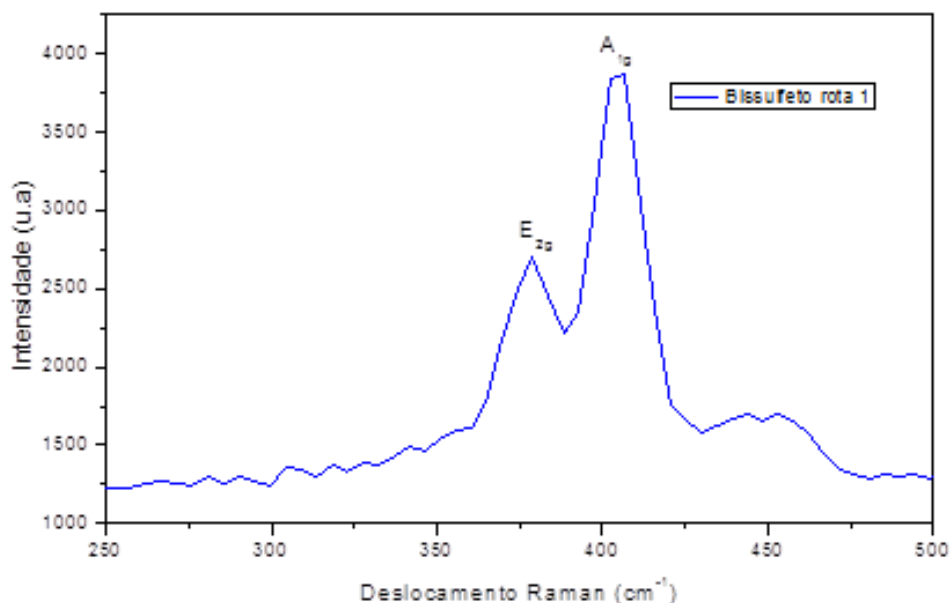


Figura 22. Espectro Raman do MoS<sub>2</sub> sintetizado. Fonte: Autoria própria.

O fator principal que a análise do Raman pode conceder no caso do bissulfeto de molibdênio é em relação a dois picos que são característicos nos espectros desse material, são eles os picos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub>. Com base nesses picos é possível definir quando há a diminuição do número de camadas do bissulfeto de molibdênio, a distância entre os modos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> diminui com o número de camadas.

Analisando os dois espectros e comparando-os é possível observar que de um espectro para o outro não há aproximação desses dois picos, o E<sub>2g</sub> que está localizado em 383 cm<sup>-1</sup>, e o A<sub>1g</sub> localizado em 407 cm<sup>-1</sup>. Logo, evidenciando que a diminuição do número de camadas não ocorreu, dessa forma não ocorreu a diminuição do tamanho da partícula.

#### 4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV foi realizado em duas amostras, sendo uma do bissulfeto de molibdênio comercial (Fig. 23), e uma do bissulfeto de molibdênio obtido pela síntese realizada (Fig.24). Os resultados são apresentados nas Fig.(23) e Fig.(24).

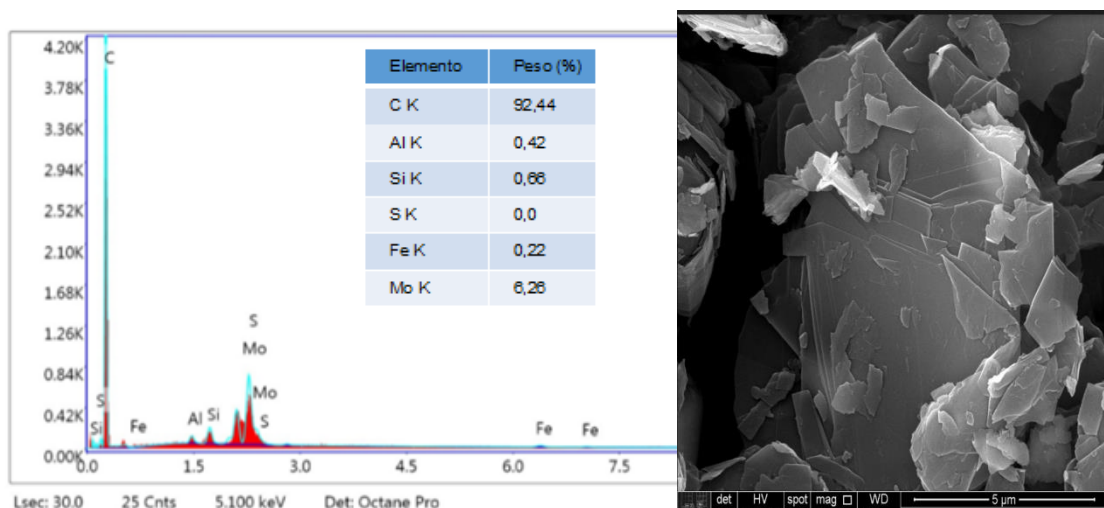


Figura 23. MEV do MoS<sub>2</sub> comercial. Fonte: Autoria própria.

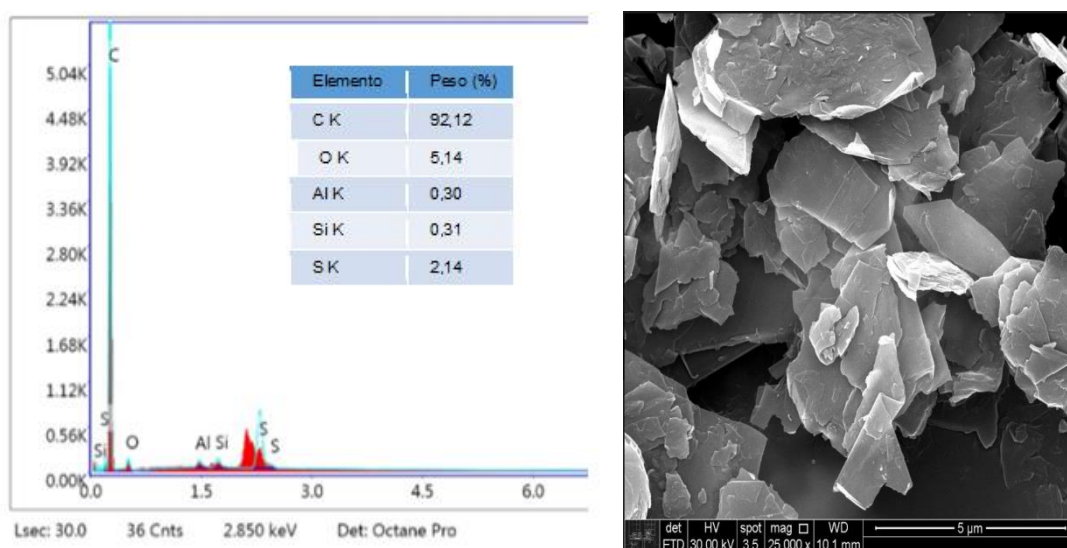


Figura 24. MEV do MoS<sub>2</sub> sintetizado. Fonte: Autoria própria.

Analisando os dois resultados obtidos, pode-se observar que no bissulfeto de molibdênio comercial o componente mais presente na amostra é o carbono, bem como na amostra do bissulfeto de molibdênio sintetizado, a presença de carbono é maior que a presença de molibdênio e de enxofre, sendo um fato importante a se observar, e que levantou a suspeita de uma possível contaminação da matéria prima inicial, já que esse MoS<sub>2</sub> é obtido pela mineração e pode não ser puro, interferindo assim nos resultados da síntese realizada.

Outra questão importante de se observar é que na amostra de MoS<sub>2</sub> comercial a análise aponta que não há presença de enxofre, e na amostra do

MoS<sub>2</sub> sintetizado, a análise aponta que não há presença de molibdênio, o que se concluiu é que isso pode ser devido ao fato das bandas dos elementos molibdênio e enxofre, se encontrarem no mesmo lugar, não sendo possível a diferenciação entre os dois.

Analizando as microscopias é possível observar que o bissulfeto de molibdênio comercial encontra-se mais aglomerado, já na imagem do bissulfeto de molibdênio sintetizado pode-se perceber que as partículas estão mais esfoliadas.

#### 4.7. RAIO X

Com as análises do MEV a suspeita de uma contaminação na matéria prima inicial foi levantada, dessa forma decidiu-se realizar o raio-X, uma técnica de caracterização para verificar a composição do bissulfeto de molibdênio obtido pelo processo de síntese. O resultado está mostrado na Fig.(25).

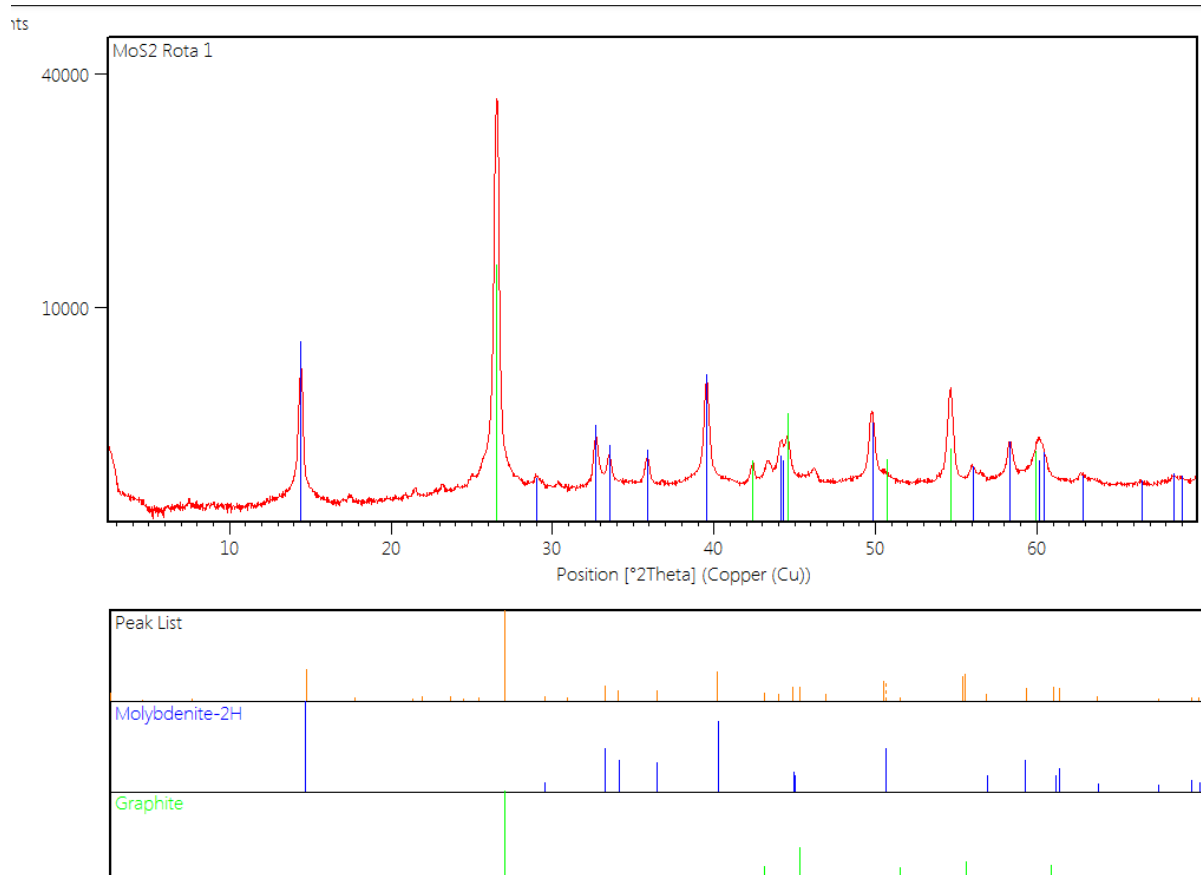


Figura 25. Raios-X do MoS<sub>2</sub> sintetizado. Fonte: Autoria própria.

O que se pode constatar, traçando uma linha no sentido das bandas mais significativas foi uma grande presença de grafite na amostra, sendo a banda de grafite maior que a banda do bissulfeto de molibdênio, logo confirmando a maior presença de grafite na amostra do que bissulfeto de molibdênio, confirmando a suspeita de uma contaminação da própria matéria prima inicial, usada no processo de síntese. Com essa constatação, buscou-se uma forma de eliminar o carbono presente na amostra, para assim alcançar a forma nanométrica do bissulfeto de molibdênio, e com base na literatura viu-se que uma alternativa possível seria a calcinação dessa amostra para a eliminação da contaminação encontrada, seguida da reação com  $H_2S$ .

Após as calcinações também foi realizado o raios-X das partículas obtidas, tanto da calcinação 1 (Fig.26), como da calcinação 2 (Fig.27) .

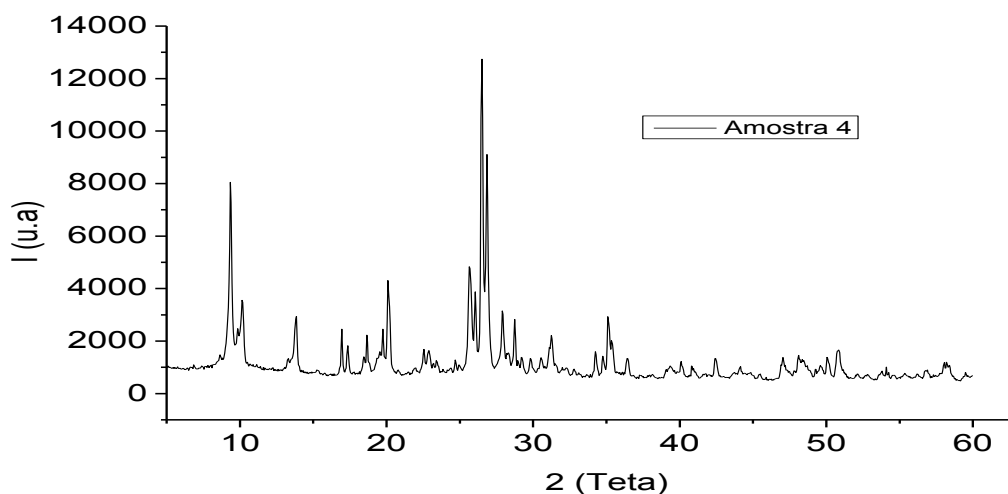


Figura 26. Raios-X calcinação 1. Fonte: Autoria própria.

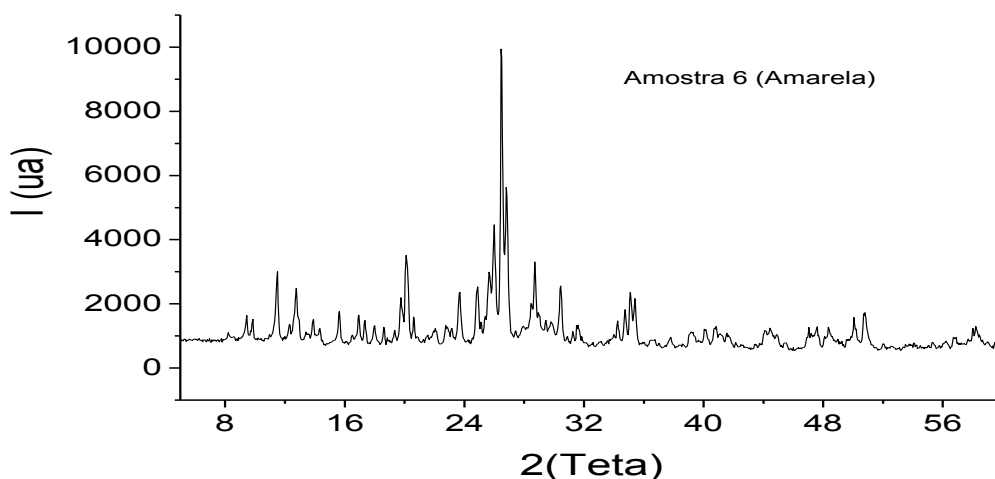


Figura 27. Raios-X calcinação 2. Fonte: Autoria própria.

Comparando os espectros de raios-X das duas amostras com a literatura, em ambos os espectros é possível identificar a banda característica do óxido de molibdênio, próximo à faixa dos 30°, e devido à cor amarelada das amostras, foi possível observar que o composto obtido nas calcinações foi o óxido de molibdênio. E esse óxido de molibdênio ao reagir com um composto que contém enxofre, forma novamente o bissulfeto de molibdênio, por isso foi realizada a reação do óxido de molibdênio com o sulfeto de hidrogênio.

#### 4.8. FOUR BALL

Foram realizados quatro ensaios do teste de four ball, um com cada uma das quatro dispersões realizadas descritas na seção 3.8.3. E os resultados obtidos, estão apresentados na Tab. (9).

Tabela 9. Resultados dos ensaios de Four Ball. Fonte: Autoria própria.

Amostra	Peso (Kg)					
	50	100	150	200	250	300
<b>Dispersão 1</b>	Passa	Passa	Passa	Solda	-	-
<b>Dispersão 2</b>	Passa	Passa	Passa	Solda	-	-
<b>Dispersão 3</b>	Passa	Passa	Solda	-	-	-
<b>Dispersão 4</b>	Passa	Passa	Passa	Passa	Passa	Solda

O four ball foi utilizado para analisar a capacidade de extrema pressão dos óleos lubrificantes. Nesse teste o óleo lubrificante é colocado recobrando três esferas e outra esfera recebe pressão enquanto se move em contato com as três esferas, as cargas da pressão foram aumentadas gradativamente com incrementos de 50 kg exceto na dispersão 4. Quando a amostra passa em determinado peso, significa que o óleo lubrificante aguentou a pressão desse peso sem soldar as quatro esferas.

Analisando os resultados do teste percebemos que a amostra que obteve o melhor desempenho foi a dispersão 4, já que ela suportou mais peso sem soldar, entretanto o teste realizado com ela foi utilizando incrementos melhores, o que aumenta a exatidão do teste, logo seria necessário realizar o

teste das outras amostras nas mesmas condições. As três primeiras amostras, nas quais o teste foi realizado com os mesmos incrementos, as que tiveram o melhor desempenho foram as dispersões 1 e 2, que são as que tem como aditivo as partículas obtidas pela purificação e reação do  $H_2S$ , dessa forma entende-se que essas partículas são melhores do que as obtidas pelo processo de síntese, para esse teste.

## 5. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo central a produção e a caracterização de nanopartículas de bissulfeto de molibdênio e sua estabilização em óleo, visando à lubrificação limite. Infelizmente, devido à contaminação da matéria prima inicial utilizada nos processos de síntese, não foi possível chegar às nanopartículas, como foi possível notar nas análises realizadas.

Dessa forma, uma questão importante de ser observada para trabalhos nessa área é a qualidade da matéria prima, pois trabalhar com nanomateriais exige muita precisão e cuidado, logo os compostos utilizados devem ser o mais puro possível, para que não haja interferência no processo de obtenção desse tipo de material em questão.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi visto pelas análises de infravermelho que o processo de síntese não alterou significativamente a composição do bissulfeto de molibdênio. Pelos testes de viscosidade verificou-se que não há grande mudança da viscosidade dos óleos com e sem adição das partículas sintetizadas.

Observou-se que as quantidades adicionadas não mudam as características físico-químicas de maneira geral. E pelo teste de four ball realizado, observou-se que as partículas obtidas pela purificação e reação com  $H_2S$ , obtiveram melhor desempenho nesse teste, quando comparadas com as partículas obtidas pela síntese realizada.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. Barvat et al., “Emerging photoluminescence from bilayer large-area 2D MoS<sub>2</sub> films grown by pulsed laser deposition on different substrates,” J. Appl. Phys., vol. 122, no. 1, 2017.

BORIN, Alessandra. ***Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes***. 2003. 103 f. il. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química,

BERNARDI, Chistian. **Produção e caracterização de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> e sua estabilização em óleos visando a lubrificação limite. Tese de doutorado apresentada ao Programa de PósGraduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais. 2011.**

DONNET, C. ERDEMIR, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. Surface and Coatings Technology, v. 180-181, p. 76-84, 2004.

D. A. Bernards, R. M. Owens, and G. G. E. Malliaras, Springer Series in Materials Science. 2008 apud GARCIA, Renata Sena da Silva. **EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA EM MONOCAMADAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS<sub>2</sub>)**. 2017. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/31517>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

DOWLING, A. et al. Nanoscience and Nanotechnologies: opportunities and uncertainties (2004). Chapter 1 e 2, p. 4-6, ed. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, Londres, Inglaterra.

Geim, A. K., & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. Nature, 499(7459), 419–25.

GRENECHE, J. M, J. Metastable Nanostruct. Mater., v. 01, p. 2887-2890, 1999  
apud

BERNARDI, Cristian. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MoS<sub>2</sub> E SUA ESTABILIZAÇÃO EM ÓLEOS VISANDO A LUBRIFICAÇÃO LIMITE**. 2011. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/95523>>. Acesso em: 10 mar. 2019.

GROSSIORD, C. Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite: Cas des additifs au molybdène. Tese de Doutorado - Ecole Centrale de Lyon, 1999.

HAMAD, A.; AI-ZUBAIDY, E.; FAYED, M.; J. ENVIRON. MANAGE. 2005, 74, 151

X. Li and H. Zhu, “Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications,” J. Mater., vol. 1, no. 1, pp. 33–44, 2015

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. 2nd. ed. London, UK: Butterworth-Heinemann, 2019.

ISLAM, N. MIYAZAKI, K. Nanotechnonology innovatiom system: understanding hidden dynamics of nanocience fusion trajectories, Technological Forecasting & Social Change. V. 76 pp. 128-140, 2009.

H. Li, J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang, “Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> Nanosheets,” Acc. Chem. Res., vol. 47, no. 4, pp. 1067–1075, 2014.

LI, Q., NEWBERG, J.T., WALTER, E.C., HEMMINGER, J.C., PENNER R.M. Nanomaterials Letters, v.4, p. 277, 2004.

LI, X.L., GE, J.P., LI, Y.D. Journal Chemecal Europe, v. 10, p. 6163, 2004.

LANSDOWN, A.R. Molybdenum Disulphide Lubrification (1999)- 1ª edição, p. 11-20, Ed. Elsevier Science B.V., Amsterdam, Holanda.

MATOS, Paulo Roberto Rodrigues. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes**. 2011. 125 f. if. Dissertação (Mestrado em Química na área de Físico-Química). Instituto de Química, UnB – Universidade de Brasília, Brasília – DF

MANCINELLI, Ketlin Cristine Batista. **MICRO E NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CONTENDO 2H-MoS<sub>2</sub> E Lix(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>MoS<sub>2</sub>**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/31329>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

NELSON DURÁN, L.; Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. [S.l.]: Artliber, 2006.

OHMAE, N.; MARTIN, J. M. Nanolubricants. John Wiley & Sons. London, 2008.

Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," Nat. Nanotechnol., vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.

RAPOPORT, L. et al. On the efficacy of IF–WS<sub>2</sub> nanoparticles as solid lubricant: The effect of the loading scheme. Tribology Letters, v. 28, n. 1, p. 81–87, 21 ago. 2007.

RAMOS, Betina Giehl Zanetti; PASA, T,nia Beatriz Creczynski. O desenvolvimento da nanotecnologia: cen-rio mundial e nacional de investimentos. **Revista Brasileira de Farmácia**, Florianópolis, v. 2, n. 89, p.95-101, jun. 2008.

SOUZA, M. S. M. **Métodos analíticos para lubrificantes e isolantes**. Química e Derivados, n 382, p. 20-28, 2000 VIEGAS, J.C. Tribologia, 2003

SPIKES, H. The History and Mechanisms of ZDDP. Tribology Letters, v. 17, n. 3, p. 469–489, out. 2004.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Engineering Tribology. v. 4, p. 82–84, 2014.

TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present). Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 18, n. 3, p. 119–139, jun. 2014.

TEIXEIRA, André Messias. ESTUDO DA PRODUÇÃO EM ESCALA AUMENTADA DE NANOPARTÍCULAS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (2H-MoS<sub>2</sub>) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100373>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

TIMBÓ, Lucas Ribeiro. **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE BASES LUBRIFICANTES MINERAIS E SINTÉTICAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E OXIDAÇÃO ACELERADA**. 2017. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/37026/3/2017\\_tcc\\_lrtimbo.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/37026/3/2017_tcc_lrtimbo.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2020

TIPEI, N. Theory of lubrication. Stanford University Press. London, 1962.

TONTINI, G. et al. Synthesis of nanostructured flower-like MoS<sub>2</sub> and its friction properties as additive in lubricating oils. Industrial Lubrication and Tribology, v. 68, n. 6, p. 658–664, 2016.

TORBACKE, M.; RUDOLPHI, ã. K.; ELISABET, K. Lubricants: introduction to properties and performance. John Wiley & Sons, 2014.

WYPYCH, F. Dissulfeto de Molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. Química Nova, v. 25, p. 83-88, 2002.

ZIBAREVA, I. V. A Review of Information Resources on Nanoscience, Nanotechnology and Nanomaterials. Scientific and Technical Information Processing, v. 42, n.2, pp. 93-111, 2015.

ZHAI, W. et al. Carbon nanomaterials in tribology. Carbon, v. 119, p. 150–171, ago. 2019. ZHANG,

Zhu, Y. Q., Sekine, T., Van Li, H., Fay, M. W., Zhao, Y. M., Poa, C. H. P., Tenne, R. (2005). Shock-absorbing and failure mechanisms of WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> nanoparticles with fullerene-like structures under shock wave pressure. Journal of the American Chemical Society, 127(46), 16263–1627 apud FRAGA, André Luís Silveira. **Nanoestruturas de Dissulfeto de Molibdênio: Síntese e Caracterização para produção de Hidrogênio**. 2017. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/180646>>. Acesso em: 17 fev. 2019.

ZHANG, Meng et al. Solution processed MoS<sub>2</sub>–PVA composite for subbandgap mode-locking of a wideband tunable ultrafast Er: fiber laser. **Nano Research**, Londres, v. 5, n. 8, p.1522-1534, nov. 2014.